

Verbindungen des dreiwertigen Thalliums mit Carbonsäuren. I

Darstellung der Verbindungen mit Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Sebazinsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Mandelsäure, Salicylsäure und Phthalsäure

Von G. PFREPPER und R. PFREPPER

Inhaltsübersicht

Die Darstellung von 10 schwerlöslichen Tl(III)-Verbindungen mit einigen Carbonsäuren wird beschrieben. Die Verbindungen mit aliphatischen Oxysäuren sind instabil und zerfallen bei Belichtung im festen Zustand unter Decarboxylierung infolge Reaktion der Oxygruppe mit Tl(III). Die komplexe Natur der Verbindungen wird durch Ionenaustauschmessungen nachgewiesen.

Summary

The preparation and ion exchange behaviour of 10 slightly soluble Tl(III) complexes of carboxylic acids are described. The complexes formed by aliphatic hydroxy acids are decomposed on irradiation in the solid state by way of decarboxylation which is induced by interaction between Tl(III) and the hydroxy groups.

Das Verhalten von Tl(III) zu Carbonsäuren ist bisher wenig untersucht.

RABE und STEINMETZ¹⁾ hatten bereits 1902 eine Reihe Tl(III)-Oxalatverbindungen dargestellt. KOCH und PFREPPER²⁾ berichteten über die Darstellung einer schwerlöslichen Tl(III)-Citronensäureverbindung mit 1:1-Struktur und bestimmten die Stabilitätskonstanten der Komplexe von Tl(III) mit Oxalsäure (1:2) und Citronensäure (1:1). BUSEW, ТРЗОВА und SOROKINA³⁾ stellten eine Tl(III)-Weinsäureverbindung dar und bestimmten die Stabilitätskonstanten der 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexe. Für das schwerlösliche Tartrat geben sie eine Zusammensetzung $Tl_2(C_4H_4O_4)_3$ an.

In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche berichtet, Tl(III)-Verbindungen mit den Homologen der Oxalsäure, mit Phthalsäure und mit den Oxysäuren Wein-, Äpfel-, Mandel- und Salicylsäure darzustellen.

¹⁾ W. O. RABE u. H. STEINMETZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 4447 (1902).

²⁾ H. KOCH u. G. PFREPPER, Z. Naturforsch. **16b**, 485 (1961).

³⁾ A. I. BUSEW, W. G. ТРЗОВА u. L. M. SOROKINA, Журнал Неорганической Химии [J. anorg. Chem.] VII, 2122 (1962).

Tl(III)-Verbindungen mit organischen Molekeln, die reduzierende Gruppen enthalten, sind auf Grund der starken Oxydationswirkung des Tl(III) meist instabil. Die Reaktion erfolgt dabei in zwei Stufen. Der primären Komplexbildungsreaktion folgt eine Redoxreaktion und der Zerfall des Komplexes. Da diese Redoxvorgänge auch im festen Zustand ablaufen, ergibt der Komplexzerfall Hinweise auf die Struktur des primären Komplexes. Wir haben in einer Arbeit über das Verhalten von Tl(III) zu primären aromatischen Aminoverbindungen auf diese charakteristische Eigenschaft der organischen Tl(III)-Verbindungen hingewiesen⁴⁾. Es ist zu erwarten, daß der Zerfall der Komplexe mit Oxydicarbonsäuren unter Decarboxylierung erfolgt und so leicht zu verfolgen ist. Mit den hier dargestellten Verbindungen sollen die Redoxvorgänge im festen Zustand untersucht werden.

Experimentelles

Tl(III)-Lösungen. TlNO_3 wurde in salzsaurer Lösung mit KBrO_3 oxydiert. Nach quantitativer Oxydation wurde mit Ammoniak Tl(OH)_3 gefällt und mit H_2O chloridfrei gewaschen. Das Tl(OH)_3 wurde in wenig 4 n H_2SO_4 gelöst.

Die verwendeten Komplexbildner waren chemisch rein. Zur Neutralisation diente 10-proz. Ammoniaklösung.

Darstellungsmethode. Zu 100 ml einer schwefelsauren Lösung von 1,7 g $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$ in einem 250-ml-Becherglas wurde ein drei- bis fünffacher molarer Überschuß des Komplexbildners gegeben. Unter intensivem Rühren wurde langsam 10-proz. Ammoniaklösung zuge tropft. Im pH-Bereich 1,6 bis 3,2 erfolgte die Fällung der Tl(III)-Verbindungen mit Malon-, Bernstein-, Adipin-, Pimelin-, Sebazin-, Wein-, Äpfel-, Mandel-, Salicyl- und Phthalsäure. Die Verbindungen sind weiß bis schwach gelblich gefärbt. Nach vollständiger Fällung, die man am Ausbleiben einer Tl(OH)_3 -Färbung bei Zugabe von Ammoniak zur überstehenden Lösung erkennt, wurde über eine Fritte G 3 abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Tl(III)-Salicylat wurde wegen seiner guten Löslichkeit in Alkohol und Äther nur mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über KOH getrocknet.

Analysenergebnisse. Die Substanzen wurden auf ihren Gehalt an Tl, C, H und N untersucht. Die Tl-Bestimmung erfolgte bromatometrisch nach Auflösen der Substanz in H_2SO_4 , Reduktion mit SO_2 und 30 Minuten Spülen mit Stickstoff bei 90°C, oder durch komplexometrische Titration des Tl(III) mit Xylenorange als Indikator. In der folgenden Tab. 1 sind die Analysenergebnisse zusammengestellt.

In der letzten Spalte sind die aus den Werten errechneten Zusammensetzungen der Verbindungen angegeben. Die daraus berechneten theoretischen Gehalte sind den experimentell gefundenen gegenübergestellt. Man sieht die gute Übereinstimmung.

Diskussion

Die Ergebnisse der Analysen zeigen, daß die schwerlöslichen Tl(III)-Verbindungen der gesättigten Dicarbonsäuren mit Ausnahme von Malonsäure 1:2-Struktur haben und ein NH_4^+ -Ion zur Ladungskompensation ein-

⁴⁾ G. PFREFFER, Z. analyt. Chem. **193**, 179 (1963).

Tabelle 1
Analysergebnisse

Komplexbildner	Tl (%)		C (%)		H (%)		N (%)		Zusammensetzung
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	
Malonsäure	60,9	60,0	9,19	10,5	1,59	1,47	—	—	$\text{Ti}(\text{C}_3\text{HO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Bernsteinsäure	46,2	45,0	21,05	21,1	2,99	2,64	2,92	3,08	$\text{NH}_4[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2]$
Adipinsäure	40,0	40,0	28,2	28,73	3,92	4,00	2,74	2,74	$\text{NH}_4[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2]$
Pimelinsäure	38,0	38,1	31,2	32,61	4,47	4,67	2,60	2,47	$\text{NH}_4[\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4)_2]$
Sebazinsäure	32,5	32,9	38,5	36,94	5,78	5,51	2,25	2,77	$\text{NH}_4[\text{Ti}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2]$
Weinsäure	52,3	50,6	12,22	11,90	2,57	2,48	2,86	3,46	$\text{NH}_4[\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Äpfelsäure	53,6	55,2	12,66	12,90	1,67	1,88	0,39	—	$\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Mandelsäure	24,7	24,9	46,5	44,0	3,87	3,78	1,70	1,85	$\text{NH}_4[\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3)_4]$
Salicylsäure	31,4	30,95	38,6	39,01	2,92	3,88	—	—	$[\text{Ti}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Phthalsäure	37,1	37,3	34,9	32,36	2,18	2,10	2,54	2,64	$\text{NH}_4[\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2]$

Tabelle 2

Adsorption von Tl(III) bei $\mu = 0,11$ bis $0,16$ in Gegenwart von $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ an Säulen von KPS 200 (NH_4^+) und Dowex 1 (NO_3^-)

Nr.	$[\text{Ti}^{3+}]$	$[(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]$	$[\text{NH}_4\text{NO}_3]$	$[\text{Ti}^{3+}]/[(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)^{2-}]$	Aktivität in Lösung		Aktivität am Harz	
					Imp./min	%	Imp./min	%
1	$2,5 \cdot 10^{-3}$	—	$1,0 \cdot 10^{-1}$	∞	135	3,0	4358	97,0
2	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$	0,5	166	3,7	4280	96,3
3	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	0,2	706	15,7	3791	84,3
4	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,1	3411	75,8	1083	24,2
5	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	—	0,05	3810	84,9	680	15,1
6	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	—	0,05	958	21,3	3537	78,7

Säulendimension — $h = 15$ cm, $\varnothing = 1$ cm

bauen. Die Ammoniumsalze sind in Äther und Alkohol schwerlöslich und bei Belichtung stabil. Analoges Verhalten zeigt der Niederschlag mit Phthalsäure.

Zum Nachweis der komplexen Natur der 1:2-Verbindung von Tl(III) mit den homologen Dicarbonsäuren wurde das Ionenaustauschverhalten von Tl(III) bei pH 5,6 an Säulen von KPS 200 (NH_4^+) (Versuch 1–5) und Dowex 1 (NO_3^-) (Versuch 6) in Gegenwart von $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ mit Tl^{204} als Indikator untersucht.

Jeweils 10 ml aktive Lösung, deren Zusammensetzung in Tab. 2 angegeben ist, wurden auf die Säule gegeben und mit 15 ml H_2O nachgespült. Die Elutionsgeschwindigkeit betrug 1 ml/min. Zur Messung von 17 ml des Eluats diente ein Flüssigkeitszählrohr des Typs VA-Z-430.

Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Bei Vergleich der Versuche 5 und 6 wird deutlich, daß Tl(III) mit Bernsteinsäure einen anionischen Komplex bildet, dem wir auf Grund der Zusammensetzung des Niederschlages die Form $[\text{Tl}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2]^-$ geben. Analoges darf man für die Tl(III)-Komplexe mit den übrigen gesättigten Dicarbonsäuren annehmen, da auch der Tl(III)-Oxalsäurekomplex in Lösung als $[\text{Tl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ vorliegt²⁾. Die Verbindungen mit Malon-, Wein- und Äpfelsäure besitzen 1:1-Struktur, obwohl auch hier 2 Carboxylgruppen zur Komplexbildung vorhanden sind. Offensichtlich haben die Oxygruppen der Wein- und Äpfelsäure und die CH_2 -Gruppe der Malonsäure wesentlichen Einfluß auf die Struktur der Verbindung. Einen Hinweis darauf gibt die Instabilität dieser Verbindungen bei Belichtung, die zur Reduktion des Tl(III) und zum Zerfall der Komplexmolekel im festen Zustand führt.

Unsere Ergebnisse stehen im Widerspruch zu Angaben BUSEWS, der eine Tl(III)-Weinsäureverbindung mit 2:3-Struktur beschreibt³⁾. Nach der von BUSEW angegebenen Darstellungsmethode handelt es sich wahrscheinlich um die gleiche Verbindung, wie sie auch von uns dargestellt wurde. Da aus der Arbeit nicht hervorgeht, daß die 2:3-Struktur durch eine CH-Bestimmung bewiesen wurde, nehmen wir an, daß auch Busew den 1:1-Komplex dargestellt hat.

Die Verbindung mit Mandelsäure hat 1:4-Struktur und ist nur im dunklen Exsikkator längere Zeit beständig. Der Zerfall ist ersichtlich am Zerfließen der Kristalle und dem dabei auftretenden Geruch nach Benzaldehyd. Aus den Analysendaten für den (Tl(III)-Salicylsäurekomplex ergab sich die Formel $[\text{Tl}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Er ist in Alkohol und Äther leicht löslich, was auf den innerkomplexen Charakter hinweist. Die Verbindung ist stabil. Sämtliche hier beschriebenen Tl(III)-Verbindungen sind hydrolyseempfindlich und hydrolysieren bei pH-Werten oberhalb 4,0–4,5 unter Braunfärbung durch $\text{Tl}(\text{OH})_3$ -Bildung. Über den Mechanismus der photochemischen Zersetzung der Tl(III)-Verbindungen mit Oxy Säuren im festen Zustand und

die sich daraus ergebenden Hinweise auf die Bindungsverhältnisse im Komplexmolekül werden wir in Kürze berichten. Dabei sollte auch die Anomalie der 1:1-Struktur der Verbindungen mit Malon-, Wein- und Äpfelsäure geklärt werden.

Herrn Prof. Dr. C. F. WEISS und Herrn Dr. habil. H. KOCH danken wir für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Leipzig, Institut für angewandte Radioaktivität der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1964.